

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 249 164
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87108162.6

(51) Int. Cl. 4: C07C 91/26, C11D 1/62

(22) Anmeldetag: 05.06.87

(30) Priorität: 13.06.86 DE 3620011

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.87 Patentblatt 87/51

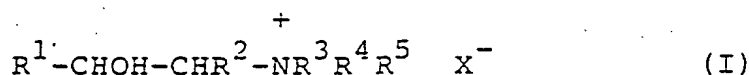
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Geke, Jürgen, Dr.
Stoffeler Damm 108
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: Rutzen, Horst, Dr.
Falkenweg 12
D-4018 Langenfeld(DE)

(54) Neue Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen und ihre Verwendung in Reinigungsmitteln.

(57) Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die allgemeine Formel



aufweisen, in der

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen,

R² Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 21 C-Atomen sein kann, wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Substituenten R¹ und R² im Bereich von 8 bis 22 liegt, und

R³ und R⁴ für Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl,

R⁵ für Alkylreste mit 4 bis 6 C-Atomen oder Phenalkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest und

X⁻ für das Anion der Benzoesäure, der mit CH₃, NH₃, NO₂, COOH, OH oder SO₃H monosubstituierten Benzoesäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel HOOC-(CH₂)_n-COOH, worin n = 2 bis 8 ist, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Sulfobernsteinsäure stehen, sowie die Verwendung derartiger Kationtenside in industriellen Reinigungsmitteln.

EP 0 249 164 A1

Neue Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen und ihre Verwendung in Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft neue, verbesserte Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen und die Verwendung derartiger Kationtenside in industriell angewendeten Reinigerlösungen.

Für die Reinigung von Halbfertigteilen oder Fertigteilen in der industriellen Produktion, beispielsweise von Kraftfahrzeugteilen aus Eisen oder Stahl, werden wässrige Lösungen verwendet, die Tenside neben
5 weiteren Hilfsstoffen, wie Buildersubstanzen, Komplexbildnern, organischen oder anorganischen Korrosionsschutzmitteln und gegebenenfalls weiteren Substanzen enthalten. So werden in der DE-OS 27 12 900 und der DE-OS 32 47 431 Verfahren vorgeschlagen, in denen im alkalischen pH-Wert-Bereich neben weiteren Reinigerbestandteilen quartäre Ammoniumverbindungen als Kationtenside verwendet werden, in denen an
10 das Ammonium-Stickstoffatom organische Reste, insbesondere Alkylreste unterschiedlicher Kettenlänge, gebunden sind. Gegenionen der verwendeten Ammonium-Kationen sind beispielsweise Anionen wie Chlorid, Sulfat oder Methylsulfat, die als Korrosion verursachende Anionen bekannt sind. Der notwendige Gehalt an derartigen Anionen fördert unerwünschterweise an Anlagenteilen und behandelten Metalloberflächen die Korrosion. Dies ist insbesondere bei der Behandlung von Metalloberflächen mit wässrigen Produkten von außerordentlichem Nachteil, insbesondere dann, wenn höhere Anwendungskonzentrationen
15 an Kationtensiden gewünscht sind. Dabei tritt Korrosion nicht nur langfristig bei der Zwischenlagerung behandelte Teile ein, sondern auch unmittelbar bei der Behandlung entsprechender Flächen mit den wässrigen Anwendungslösungen.

Auch in der DE-OS 30 48 642 werden Tensidgemische zur Reinigung von Flaschen und sonstigen Gegenständen mit harten Oberflächen (Porzellan, Kunststoff, Metall) offenbart, die kationische Tenside auf
20 der Basis von Ammoniumverbindungen enthalten. Ein Nachteil dieser Tenside ist jedoch auch, daß sie als Anionen Chlorid, Bromid oder Methylsulfat enthalten. Auch in diesem Fall wirken die Anionen einem als Folge der Behandlung mit derartigen Tensidgemischen erwünschten Korrosionsschutz auf Anlagenteilen (z.B. Spülmaschinen) und behandelten Oberflächen entgegen.

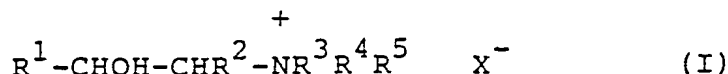
Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen, die wenigstens einen langkettigen
25 Hydroxyalkylrest enthalten, durch Umsetzung des Salzes eines tertiären Amins und einer organischen Säure in Wasser mit einer einen Hydroxyalkylrest einführenden endständigen Epoxidverbindung bei Normaldruck, Temperaturen zwischen 40 und 100°C und einem pH-Wert von wenigstens 7 sind aus der DE-OS 33 21 608 bekannt. Die resultierenden quartären Ammoniumverbindungen konnten jedoch ebenfalls die hohen Anforderungen hinsichtlich Anwendungsfreundlichkeit und Korrosionsschutz nicht erfüllen, die an
30 handelsübliche kationische Tenside gestellt werden. So sind die Anionen zahlreicher organischer Säuren zur Kationtensid-Gegenionbildung nicht geeignet, da die resultierenden quartären Ammoniumverbindungen schlecht wasserlöslich sind. Sie fallen bei der Herstellung in pastöser Form an und lassen sich aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit nicht in industriellen Reinigern konfektionieren. Außerdem zeigte sich, daß Ammonium-Kationen, die zahlreiche Hydroxyalkyl-Gruppen enthalten, in nicht vollentsalztem Wasser
35 störende Ausfällungen verursachen, was den Einsatz von derartigen Kation-Tensiden ebenfalls unmöglich macht. Weiterhin wird von kationischen Tensiden häufig eine demulgierende und/ oder entschäumende Wirkung auf Emulsionen und/oder anionische Tenside bzw. Emulgatoren erwartet. Die in der genannten Anmeldung offenbarten quartären Ammoniumverbindungen hatten jedoch keine demulgierende Wirkung auf Emulsionen und/oder anionische Emulgatoren. Diese Nachteile wurden auch nicht durch deutlich verbesserte Korrosionsschutz-Eigenschaften der hergestellten Kationtenside kompensiert; verglichen mit handelsüblichen kationischen Tensiden ergab sich ein nur annähernd gleich guter Korrosionsschutz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, neue, verbesserte Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile aus dem Stand der Technik nicht aufweisen. Insbesondere sollten Kationtenside für industriell verwendbare Reinigungsmittel zur
45 Verfügung gestellt werden, deren Bestandteile den Korrosionsprozeß inhibieren, für eine ausreichende demulgierende Wirkung bezüglich anionischer Kontamination Sorge tragen und in wässrigen industriellen Reinigern gut konfektioniert werden können, d.h. leicht wasserlöslich sind, keine störenden Ausfällungen verursachen und mit anderen üblicherweise in Industriereinigern verwendeten Komponenten verträglich sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch neue, verbesserte Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen, deren Ammonium-Stickstoffatom mindestens zwei Alkylreste, einen aus der Umsetzung mit einem 10 bis 24 C-Atome tragenden endständigen Epoxid stammenden 2-Hydroxyalkylrest und gegebenenfalls eine Arylalkylgruppe trägt und dessen Anion das Anion einer organischen Carbonsäure ist, das aus der Gruppe Benzoesäure, monosubstituierte Benzoesäuren, aliphatische Dicarbonsäuren,
50

Fumarsäure, Maleinsäure und Sulfobernsteinsäure ausgewählt ist. Es wurde nämlich überraschend gefunden, daß derartige Kationenside nicht nur gute demulgierende Eigenschaften bezüglich anionischer Tenside bzw. Emulgatoren aufweisen, sondern auch in entsprechenden Industriereinigern die behandelten Oberflächen hydrophobieren, zur Vermeidung von Korrosion dadurch beitragen, daß die Anwendungsflüssigkeiten gut und läuferfrei von den behandelten Flächen ablaufen und auf Kunststoffoberflächen sogar ein Antistatik-Effekt erzielt werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind somit neue, verbesserte Kationenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die allgemeine Formel



aufweisen, in der

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen,

R² Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 21 C-Atomen sein kann, wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Substituenten R¹ und R² im Bereich von 8 bis 22 liegt, und

R³ und R⁴ für Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl,

R⁵ für Alkylreste mit 4 bis 6 C-Atomen oder Phenalkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest

und

X⁻ für das Anion der Benzoesäure, der mit CH₃, NH₃, NO₂, COOH, OH oder SO₃H monosubstituierten Benzoesäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel HOOC-(CH₂)_n-COOH, worin n = 2 bis 8 ist, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Sulfobernsteinsäure stehen.

Beispiele für lineare oder verzweigte Alkylreste, für die R¹ und R² stehen können, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl und Hexadecyl. Bevorzugt werden quartäre Ammoniumverbindungen, in denen R² für Wasserstoff und R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, z.B. n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl oder n-Hexadecyl stehen. In jedem Fall muß die Gesamtzahl der C-Atome beider Substituenten R¹ und R² im Bereich von 8 bis 22 C-Atomen liegen.

Der am Ammonium-Stickstoffatom gebundene Rest R⁵ steht für Alkylreste wie beispielsweise n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Butylmethyl oder n-Hexyl oder für Phenalkylreste wie Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl.

Das Gegenanion in den erfindungsgemäßen Kationensiden ist das Anion einer organischen Carbonsäure, d.h. der Rest X⁻ in der allgemeinen Formel I steht für das Anion der Benzoesäure, der mit CH₃, NH₃, NO₂, COOH oder SO₃H monosubstituierten Benzoesäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel

HOOC-(CH₂)_n-COOH, worin n=2 bis 8 ist, d.h. der Bernsteinsäure, der Glutarsäure, der Adipinsäure, der Pimelinsäure, der Korksäure, der Azelainsäure, der Sebacinsäure, der Fumarsäure, der Maleinsäure und der Sulfobernsteinsäure. Besonders bevorzugt werden die Anionen der Benzoesäure und der Fumarsäure.

Je nach der Wertigkeit des Anions, d. h. der Basizität der entsprechenden organischen Carbonsäure, kann das Kation der allgemeinen Formel (I) in den erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen auch mehrfach enthalten sein. Somit werden von der allgemeinen Formel (I) sowohl die entsprechenden neutralen als auch die entsprechenden sauren Salze umfaßt.

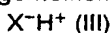
Vorzugsweise werden in industriellen Reinigungsmitteln folgende Einzelverbindungen verwendet:

Benzyltrimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat und Bis-(benzyltrimethyl-2-hydroxydodecylammonium)fumarat. Von diesen wird Benzyltrimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat besonders bevorzugt.

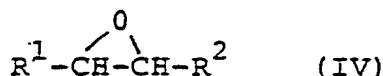
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach an sich bekannten Methoden dadurch herstellen, daß man das Salz eines tertiären Amins der allgemeinen Formel



in der R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und einer organischen Säure der allgemeinen Formel



in der X⁻ die oben angegebene Bedeutung hat, in Wasser mit einer Epoxidverbindung der allgemeinen Formel



5 in der R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und zusammen eine Anzahl von C-Atomen im Bereich von 8 bis 22 aufweisen, in stöchiometrischem Verhältnis bei Normaldruck und einer Temperatur zwischen 40 und 100°C umgesetzt, wobei das Reaktionsgemisch vor Beginn der Umsetzung einen pH-Wert von wenigstens 7 aufweist.

10 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen verwendeten Epoxide der allgemeinen Formel IV können also Epoxide mit 10 bis 24 C-Atomen sein, in denen sich der Oxiranring an jeder beliebigen Stelle des Moleküls befindet. Bevorzugt werden allerdings quartäre Ammoniumverbindungen, die durch Umsetzung des Amin-Salzes mit einem 1.2-Epoxid hergestellt wurden, d.h. Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R¹ ein Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und R² ein Wasserstoffatom ist.

15 Die zur Herstellung der quartären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I verwendeten Amine sind vorzugsweise tertiäre Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylarylamine, wobei Dimethylbutylamin und Dimethylbenzylamin besonders bevorzugt werden.

Die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen werden als Kationenside in industriellen Reinigerlösungen verwendet. Sie haben dabei gegenüber anderen Kationensiden wie auch schon aus dem Stand der Technik bekannten quartären Ammoniumverbindungen den Vorteil, daß sie keine korrosiven oder zu unerwünschten Ausfällungen führenden Gegenanionen enthalten. Die Anionen der für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ammoniumverbindungen verwendeten organischen Säure sind im Gegensatz dazu sogar in der Lage, den Korrosionsprozeß auf gereinigten Metalloberflächen zu inhibieren. Durch die fehlende Anreicherung korrosiver Anionen in den Bädern und die inhibierende Wirkung der Carbonsäure-Anionen wird also eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften in wässrigen Medien erzielt. Dies gilt gleichermaßen für Teile, die vor dem Weiterverarbeitungsprozeß zwischengelagert werden müssen, als auch für Teile, die unmittelbar weiterverarbeitet werden. Der verbesserte Korrosionsschutz macht sich insbesondere bei solchen - mit quartäre Ammoniumverbindungen enthaltenden Industriereinigern behandelten - Teilen bemerkbar, die aufgrund ihrer Geometrie schöpfend wirken. Bei Verwendung herkömmlicher Reiniger war die Korrosionsgefahr auf solchen Teilen besonders groß, da bei Verdunsten des Lösungsmittels, in der Regel Wasser, eine starke Anreicherung der Inhaltsstoffe und damit auch der korrosiven Bestandteile zu befürchten war. Dies wird bei Verwendung von die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen als Kationenside enthaltenden industriellen Reinigerlösungen verhindert.

35 Da die erfindungsgemäßen Kationenside gut wasserlöslich sind, sind sie auch gut konfektionierbar und rahmen in der Anwendungslösung nicht auf. Entsprechende Anwendungslösungen zeigen auch ein günstiges Ablaufverhalten.

40 Einen weiteren Vorteil bieten die erfindungsgemäßen Kationenside insofern, als eine vorteilhafte Hydrophobierung der gereinigten Oberflächen, insbesondere der gereinigten Metalloberflächen, beobachtet wird. Weiterhin wird durch ein sehr gutes Ablaufverhalten der Anwendungsflüssigkeit Korrosion der behandelten Teile vermieden.

Es wurde weiterhin beobachtet, daß sich wässrige Industriereiniger-Lösungen, die die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen als Kationenside enthalten, auch zur Kunststoffreinigung einsetzen lassen, da sie eine antistatische Wirkung aufweisen. Gerade dies erschließt derartigen Produkten in der Zukunft einen weiten Anwendungsbereich, da auch Kunststoffflächen analog Metallflächen mit steigender Tendenz in Spritzverfahren gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen eignen sich zur Verwendung in allen für die industrielle Reinigung wichtigen Reinigungsmitteln. So können sie in spritzfähigen Reinigern, z.B. neutralen bis schwach alkalischen Reinigern oder sauren Reinigern enthalten sein, insbesondere in solchen Reinigungslösungen, die unter hohem Druck auf die zu reinigenden Teile aufgespritzt werden. Gleichmaßen sind sie jedoch mit Vorteil auch in Tauchreinigern auf der Basis nichtionischer Tenside zu verwenden.

Quartäre Ammoniumverbindungen gemäß der Erfindung werden ebenfalls als kationische Tenside eingesetzt, die in Industriereinigerlösungen zum Spritzen oder Tauchen als Demulgatoren oder Antischaummittel wirken.

Die neuen verbesserten Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen werden nach an sich bekannten Verfahren mit - für industrielle Reinigungslösungen üblichen - weiteren Bestandteilen konfektioniert. Diese Lösungen können neben den quartären Ammoniumverbindungen und üblichen Inhaltsstoffen gegebenenfalls noch weitere Zusätze, z.B. an Alkanolaminen, Phosphaten, Boraten oder Nitriten enthalten. Erwünschtenfalls können den Lösungen auch Inhibitoren, insbesondere für Nichteisenmetalle, oder Biozide wie beispielsweise Hexahydrotriazinderivate und/oder Phenole und/oder Chlorphenole zur Verhinderung von Bakterien-und/oder Pilzbefall in den Spritz- oder Tauchanlagen zugesetzt werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

(Herstellung von Benzyl-2-hydroxydodecyl-dimethylammonium-benzoat)

In einen Dreihalskoben mit Rührer, Kontaktthermometer und Rückflußkühler wurden

106,7 g Wasser

135,2 g (1,0 mol) Dimethylbenzylamin

97,7 g (0,8 mol) Benzoesäure und

188,0 g (1,0 mol) 1,2-Epoxydodecan(EpOZ 8,551, daraus ber. M 188,0)

in der angegebenen Reihenfolge unter Rühren zusammengegeben und anschließend auf 95°C aufgeheizt.

Nach wenigen Minuten war eine klare Lösung entstanden, die nach 15 Minuten mit der Restmenge

24,4 g (0,2 mol) Benzoesäure

versetzt und 6 Std. bei 95°C gerührt wurde. Die Lösung war ca. 80%ig und besaß folgende Kennzahlen:

SZ	EpOZ	AZ	Epton-Wert	Barr-Wert
3,6	0,002	104,1	132,2 mval/100g	128 mval/100g

Beispiel 2

(Herstellung von Bis-(benzyl-2-hydroxydodecyl-dimethyl-ammonium)-fumarat)

In einer Rührapparatur, bestehend aus Dreihalskolben, Kontaktthermometer und Rückflußkühler wurden

81,25 g (0,7 mol) Fumarsäure in

126,98 g Wasser gelöst und

184,30 g (1,4 mol) Dimethylbenzylamin, ferner

263,20 g (1,4 mol) 1,2-Epoxydodecan hinzugefügt.

Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren auf 95°C erwärmt und 4,5 Std. auf dieser Temperatur gehalten.

Die entstandene gelbliche, ca. 80 %ige Lösung war nach dem Auskühlen zähflüssig und besaß folgende Kennzahlen:

SZ	EpOZ	AZ	Epton-Wert	Barr-Wert
14,4	0,07	112	138	112 mval/100g

Beispiel 3

(Herstellung von Benzyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumsuccinat)

- 5 In die in Beispiel 2 beschriebene Apparatur wurden der Reihe nach 109,4 g Wasser, 135,2 g (1,0 mol) Dimethylbenzylamin, 118,1 g (1,0 mol) Bernsteinsäure (Säurezahl 950,2) und 190,9 g (1,0 mol) 1,2-Epoxydodecan (EpOZ 8,38, daraus ber. M 190,9) gegeben. Nach 4,5-stündigem Rühren bei 95°C war eine einphasige Lösung entstanden. Beim Abkühlen wurde das Produkt trübe; Epoxidzahl: 0,10; Säurezahl: 118,6.

10

Beispiel 4

(Herstellung von n-Butyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniummaleat)

15

- In der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 wurden folgende Reaktionsteilnehmer umgesetzt: 93,8 g Wasser, 101,2 g (1,0 mol) Dimethylbutylamin, 116,1 g (1,0 mol) Maleinsäure (Säurezahl 966,8) und 190,9 g (1,0 mol) 1,2-Epoxydodecan (EpOZ 8,38). Es entstand eine gelbe, in der Hitze klare und nach Abkühlen trübe 80 %ige Lösung des Produktes (Epoxidzahl: 0,01; Säurezahl: 118,8; Epton-Wert: 125,1 mval/100 g).

20

Beispiel 5

- 25 (Herstellung von Benzyldimethyl-2-hydroxyhexadecylammonium-sulfosuccinat)

- In der gleichen Apparatur und unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 wurden folgende Reaktionsteilnehmer umgesetzt: 68,1 g Wasser, 67,6 g (0,5 mol) Dimethylbenzylamin, 99,1 g (0,5 mol) Sulfobernsteinsäure (Säurezahl 849,5) und 123,8 g (0,5 mol), 1,2-Epoxyhexadecan (Epoxidzahl 6,46). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrte die in der Hitze klare, gelbe Lösung zu einer halbfesten Masse; diese enthielt das Produkt in einer Konzentration von 81 % (Epoxidzahl: 0,06; Säurezahl: 161,3; Epton-Wert: 132,7 mval/100 g).

30

Beispiel 6

- Es wurden Reinigerlösungen mit Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 5 % hergestellt, die für im Spritzen aufzubringende Reiniger vorgesehen waren. Die Lösungen hatten die folgenden Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%):

40

a) Neutralreiniger

1. 30 % Triethanolamin,
 45 10% Caprylsäure,
 5 % Hexahydrotriazinderivat,
 0,5% Tolyltriazol,
 4% eines Anlagerungsproduktes von 2 EO und 4 PO an einen Alkohol mit 18 C-Atomen,
 1 % eines Anlagerungsproduktes von 5 EO und 30 PO an 1,2-Propylenglykol,
 50 1,5% Benzyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat und
 48,0% vollentsalztes Wasser.
 2. 10 % Natriumcaprylat,
 10% Triethanolamin,
 5 % Borax,
 55 10 % Natriumtriphosphat,
 4 % eines Anlagerungsproduktes von 9 EO und 10 PO an Nonylphenol,
 2 % Bis-(benzyldimethyl-2-hydroxydodecylammonium)fumarat und
 59,0% vollentsalztes Wasser.

b) Alkalischer Industriereiniger

15% Kaliumtriphosphat,
 6 % Triethanolamin,
 5 5 % Kaliumhydroxid,
 2 % eines Anlagerungsproduktes von 3 EO und 6 PO an einen Alkohol mit 12 bis 18 C-Atomen,
 4 % Isononansäure,
 2 % Bis-(benzyl dimethyl-2-hydroxydodecylammonium)succinat und
 66 % vollentsalztes Wasser.

10

c) Saure Reiniger

1. 25 % Natriumdihydrogenphosphat,
 15 1 % Benzoesäure,
 0,2% Natriumolybdat,
 1 % Butyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat,
 3 % nichtionogenes Tensid Triton DF16® und
 69,8% vollentsalztes Wasser.
 20 2. 12 % Diethanolamin,
 15% 2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure,
 5 % Gluconsäure,
 3 % nichtionogenes Tensid Triton DF16®,
 8 % Fettalkoholsulfat in Form des Natriumsalzes,
 25 3 % Phosphorsäure,
 2 % Bis-(benzyl dimethyl-2-hydroxydodecylammonium)fumarat und
 52 % vollentsalztes Wasser.

Die wie oben beschrieben formulierten Reinigungsmittel konnten gut im Spritzen aufgetragen werden. Sie zeigten geringe bzw. gar keine Neigung zum Schäumen. Die Reinigungsbäder waren über längere Zeit stabil und ließen über diese Zeit in ihrer Reinigungskraft nicht nach. Aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen korrodierten die mit den Reinigern im Spritzen behandelten Metalloberflächen nicht, sondern wiesen im Vergleich zu einer Behandlung mit herkömmlichen Reinigern erhöhten Korrosionsschutz auf.

35

Beispiel 7

Alkalische, industrielle Tauchreiniger; Anwendungskonzentrationen im Bereich von 1 bis 7 %.

1. 15 % Kaliumtriphosphat,
 40 6 % Triethanolamin,
 6 % Isononansäure,
 1,5% Benzyl dimethyl-2-hexadecylammoniumbenzoat,
 10 % Diethanolamin,
 5 % eines Anlagerungsproduktes von 10 EO an Nonylphenol und
 45 56,5% vollentsalztes Wasser.
 2. 40 % Natriumdiphosphat,
 30 % Natriumorthophosphat,
 10 % Natriumtriphosphat,
 10% Natriummetasilicat,
 50 1 % Bis-(benzyl dimethyl-2-hydroxydodecylammonium)fumarat und
 9 % eines Anlagerungsproduktes von 10 EO an Nonylphenol.

Die wie oben beschrieben formulierten Reinigungsmittel hatten eine über längere Zeit hohe Reinigungskraft auf behandelten Metalloberflächen, und ihre Bäder wiesen eine hohe Stabilität auf. Metalloberflächen, die mit den oben beschriebenen Reinigern im Tauchen behandelt worden waren, wiesen einen verbesserten
 55 Korrosionsschutz im Vergleich zu mit herkömmlichen Reinigern behandelten Metalloberflächen auf.

Beispiel 8Demulgierende Wirkung

5 A Neutralreiniger

Beschrieben wird die demulgierende Wirkung eines Neutralreinigers auf folgender Basis:

- 35% Alkanolamin - C₈-C₁₂-Carboxylat
- 2 % 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
- 10 0,5 % Mercaptobenzthiazol
- 3 % Blockpolymerisat aus Ethylendiamin + 30 mol Ethylenoxid sowie 60 mol Propylenoxid
- 1 % Anlagerungsprodukt von 10 mol Ethylenoxid an C₁₂-C₁₆-Fettamin
- 58,5 % Wasser

15

a. Emulsionsspaltung

Die Emulsionsspaltung wurde nach folgendem Test durchgeführt:

- 10 g Bohröl wurden bei Raumtemperatur mit 40 g einer 2%igen wässrigen Neutralreinigerlösung in einem
- 20 270 ml Ölabscheidungskolben emulgiert. Eine äquivalente Menge BDHA-benzoat^{*)} wurde zugegeben. Unter Schütteln wurde mit 2%iger heißer Neutralreinigerlösung aufgefüllt. Die Demulgation setzte spontan ein. Zur vollständigen Ölseparierung aus der sich zunächst abscheidenden "emulsionsartigen Phase" temperte man die Flüssigkeit zwei Stunden bei 80°C.

^{*)} BDHA = Benzyl dimethyl-2-hydroxydodecyl-ammonium-Ion.

25

Ergebnis:

Das Öl wurde praktisch quantitativ abgetrennt.

30

b. Zusatz von Antischaummittel:

- 10 g Bohröl wurden bei Raumtemperatur mit 40 g einer 2%igen wässrigen Neutralreinigerlösung in
- 35 einem 270 ml Ölabscheidungskolben emulgiert. BDHA-benzoat wurde dieser Emulsion in stöchiometrischem Überschuß (Verhältnis Demulgator zu anionischem Emulgator = 1,2 : 1) zugegeben. Ferner wurde das Anlagerungsprodukt von 30 Mol Ethylenoxid und 60 mol Propylenoxid an Ethylendiamin als Antischaummittel zugegeben (Verhältnis Demulgator : Antischaummittel = 1 : 1). Unter Schütteln wurde mit 2%iger wässriger Neutralreinigerlösung aufgefüllt. Die
- 40 Spaltung setzte spontan ein. Die rückgeführte Reinigungslösung konnte schaumfrei gespritzt werden.

B. Alkalische Reinigungsmittel

- 45 Beschrieben wird die Spaltung von Emulsionen in Gegenwart alkalischer Reinigungsmittel, die die jeweils einleitend angegebene Zusammensetzung hatten:

- a) 63 % Natriummetasilikat
- 14 % Natriumhydroxid
- 15 % Soda
- 50 2 % Fettalkohol + 14 Ethylenoxid
- 3 % Alkylbenzolsulfonat

Zu einer 4%igen Reinigerlösung in Leitungswasser wurden bei Raumtemperatur 2 % Bohröl-Konzentrat emulgiert, eine mehr als äquivalente Menge (1 : 1,1) BDHA-benzoat zugegeben und ca. 3 min. gut gerührt. Man ließ die Mischung stehen, die Separierung des Öls begann sofort.

55

b) 60 % Natriummetasilikat

10 % Natriumhydroxid

15% Soda

10% Natriumdiphosphat

5 2,5 % Fettalkohol + 14 Ethylenoxid

2,5 % Kokosamin + 12 Ethylenoxid

Wie unter a) beschrieben, wurde zu einer 3%igen Reinigerlösung eine doppelt äquivalente Menge BDHA-benzoat zur Emulsionsspaltung gegeben. Die Separierung begann sofort, wobei die wässrige Phase nahezu klar war.

10 c) 50 % Natriumdiphosphat

15 % Natriumtriphosphat

15 % Trinatriumphosphat

10 % Soda

7,7 % Nonylphenol + 14 Ethylenoxid

15 2,3 % Kokosfettsäuremonoethanolamid + 4 Ethylenoxid

Wie unter a) und b) beschrieben, wurde einer belasteten 2%igen Reinigerlösung eine doppelt äquivalente Menge BDHA-benzoat zugegeben. Die Separierung erfolgte spontan, wobei die wässrige Phase nahezu klar wurde.

Die Anwesenheit von Pyro-oder Polymerphosphaten und/oder anionischen Tensiden bedingte eine höhere Zugabe an Demulgator zur vollständigen und raschen Demulgierung.

Beispiel 9

25 Allgemeine Reinigungsmittel (z.B. Reiniger für Fahrzeuge, Reiniger für Wände und Fußböden von Industriebetrieben und Produkte für die Dampfstrahlreinigung; Anwendungskonzentrationen im Bereich von 2 bis 30 %)

1. 8 % eines Anlagerungsproduktes von 14 EO an einen Alkohol mit 12 bis 14 C-Atomen,

7 % Fettalkoholsulfat,

30 3 % Butyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat,

5 % Kaliumhydroxid,

10 % Diethanolamin,

6 % Phosphorsäure und

61 % vollentsalztes Wasser.

35 2. 8 % Natriumtriphosphat,

5 % Isononansäure,

5 % Borsäure,

8 % Monoethanolamin,

1 % Kaliumhydroxid,

40 5 % eines Anlagerungsproduktes von 12 EO an ein Amin mit 12 C-Atomen,

3 % Bis-(benzyl-2-hydroxydodecylammonium)fumarat und

65 % vollentsalztes Wasser.

Die wie oben beschriebenen zusammengesetzten Reinigungsmittel zeigten gute Reinigungswirkung und ein gleichmäßiges, läuferfreies Ablaufverhalten auf den behandelten Teilen.

45 Aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen quartären Ammoniumverbindungen war der Korrosionsschutz für mit den Reinigungslösungen behandelte Metallflächen und -gegenstände im Vergleich zu der Behandlung mit herkömmlichen Reinigungsmitteln deutlich verbessert.

50 Beispiel 10

Vergleichender Korrosionstest

55 Hinsichtlich ihrer korrosionsinhibierenden Eigenschaften wurden Lösungen vergleichend getestet, die als quartäre Ammoniumverbindung das aus dem Stand der Technik bekannte Produkt Dehyquart® LDB (Fa. Henkel) und BDHA-benzoat gemäß der vorliegenden Erfindung enthielten.

Die Prüfung erfolgt gemäß dem Spänetest DIN 51360/2 mit 1 bis 3%igen Lösungen in vollentsalztem und 20° d-Wasser von Konzentrationen der Rezepturen I und II:

I: 12,5 % Dehyquart® LDB (35 % Aktivgehalt)

37,5 % Diethanolamin

Rest Wasser

II: 5,5 % BDHA-benzoat (80 % Aktivgehalt)

37,5 % Diethanolamin

Rest Wasser

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Korrosionsgrad gemäß DIN 51360/2

bei Verwendung von

I: Dehyquart^R LDB in

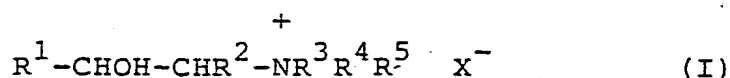
II: BDHA-benzoat
in

Konzentration der Lösung	V.E. Wasser	20°d- Wasser	V.E. Wasser	20°d- Wasser
1 %	2	4	0,5	3
2 %	0	3	0	2
3 %	0	2	0	0,5

Wie Spalten 4 und 5 zu entnehmen ist, zeigt BDHA-benzoat ein deutlich besseres Korrosionsschutzverhalten.

Ansprüche

1. Neue, verbesserte Kationtenside auf der Basis von quartären Ammoniumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie die allgemeine Formel



aufweisen, in der

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen,

R² Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 21 C-Atomen sein kann, wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Substituenten R¹ und R² im Bereich von 8 bis 22 liegt, und

R³ und R⁴ für Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl,

R⁵ für Alkylreste mit 4 bis 6 C-Atomen oder Phenalkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest, und

X⁻ für das Anion der Benzoesäure, der mit CH₃, NH₃, NO₂, COOH, OH oder SO₃H monosubstituierten Benzoesäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel HOOC-(CH₂)_n-COOH, worin n = 2 bis 8 ist, der Fumarsäure, der Maleinsäure oder der Sulfobernsteinsäure stehen.

2. Kationtenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R¹ ein Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und R² ein Wasserstoffatom ist.

3. Kationtenside nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R¹ ein Decyloder Tetradecylrest ist.

4. Kationtenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R³ und R⁴ für Methylgruppen stehen.

5. Kationtenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R⁵ für einen Benzyl-oder n-Butylrest steht.

6. Kationtenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I X⁻ für das Benzoessäureanion steht.

7. Kationtenside nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I X⁻ für das Fumarsäureanion steht.

8. Benzyldimethyl-2-hydroxydodecylammoniumbenzoat.

9. Bis-(benzyldimethyl-2-hydroxydodecyl-ammonium)fumarat.

10. Verwendung der Kationtenside auf Basis von quartären Ammoniumverbindungen nach Ansprüchen 1 bis 9 in spritzfähigen Reinigern, Tauchreinigern, demulgierenden Zusätzen zu Industriereinigerlösungen oder sonstigen Reinigungsmitteln.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 8162

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 319 421 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) * Anspruch 1 *	1-6,8	C 07 C 91/26 C 11 D 1/62
X	EP-A-0 075 065 (HENKEL) * Seite 4, Zeilen 15-23; Seite 5, Zeilen 8-10, 25-28 *	1-6,8 10	
X	US-A-3 636 114 (TOBLER) * Spalte 1, Zeilen 43-63 *	1-5	
A,P	EP-A-0 189 085 (HENKEL) * Anspruch 1 *	1-10	
A	EP-A-0 012 215 (BASF) * Anspruch 1 *	1-10	
A	EP-A-0 127 131 (HOECHST) * Anspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 C 91/00 C 11 D 1/00
A	US-A-3 503 890 (DAVISSON) * Spalte 2, Zeilen 32-61 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14-08-1987	Prüfer PROBERT C.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82